

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b>  C08B 31/04	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 00/35958  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Juni 2000 (22.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/03943 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 10. Dezember 1999 (10.12.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 57 995.0 16. Dezember 1998 (16.12.98) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH [DE/DE]; D-06258 Schkopau (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> STOYE, Hartmut [DE/DE]; Nickel-Hoffmann-Strasse 8, D-06110 Halle (DE). RUNKEL, Dietmar [DE/DE]; Feldschlösschenweg 48, D-06217 Merseburg (DE). KAKUSCHKE, Rolf [DE/DE]; Parkstrasse 3, D-06246 Bad Lauchstädt (DE). RAPTHEL, Inno [DE/DE]; Am Sonnenhang 45, D-06120 Halle (DE). KÜHNBERGER, Wolfgang [DE/DE]; Veszpremer Strasse 15, D-06130 Halle (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING PRECIPITATED STARCH ESTERS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEFÄLLTEN STÄRKEESTERN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a cost-effective method for producing precipitated starch esters consisting of carboxylic reaction solutions. The starch esters obtained by the inventive method are particularly suitable for producing dry blends or for further processing in the form of a dispersion by virtue of the large surface of the starch ester particles. The method is characterised in that the main portion of the carboxylic acid is reduced to a radical carboxylic acid content greater than 0.5 percent by weight carboxylic acidic esters reaction mixtures in a predrying step and in that a dispersion of the acidic ester particles is produced by means of subsequent water treatment or processing with C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohol. Said dispersion contains only small amounts of carboxylic acid. Fine, porous starch ester particles with a large surface and good processing properties are obtained by separating, washing and drying said dispersion.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern aus carbonsauren Reaktionslösungen, wobei sich die erfindungsgemäss hergestellten Stärkeester aufgrund der grossen Oberfläche der Stärkeesterteilchen besonders zur Herstellung von Dryblends oder zur Weiterverarbeitung in Dispersionsform eignen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass aus erhitzten carbonsauren Stärkeester-Reaktionsgemischen zunächst in einer Vortrocknungsstufe der Hauptanteil der Carbonsäure bis auf einen Restcarbonsäuregehalt grösser als 0,5 Gew.-% entfernt wird und mittels nachfolgender Behandlungen mit Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol eine Dispersion der Stärkeesterteilchen hergestellt wird, welche nur noch geringe Mengen an Carbonsäure enthält und aus welcher nach Separation, Wäsche und Trocknung feine, poröse Stärkeesterteilchen mit grosser Oberfläche und sehr guten Verarbeitungseigenschaften erhalten werden.</p>		

Best Available Copy

## Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern

Die Erfindung betrifft ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern aus carbonsauren Reaktionslösungen, wobei sich die erfindungsgemäß hergestellten Stärkeester aufgrund der großen Oberfläche der Stärkeesterteilchen besonders zur Herstellung von Dryblends oder zur Weiterverarbeitung in Form von Dispersionen eignen.

Die klassischen Verfahren zur Herstellung von hochsubstituierten Stärkeestern, insbesondere Stärkeacetaten (A.M. Mark, C.L. Mehlretter ; Die Stärke 24, No. 3 (1972), 73-76) beschreiben eine Aufarbeitung der mit den unterschiedlichsten Katalysatoren und Veresterungsreagentien hergestellten Stärkeesterlösungen durch Ausfällung der Stärkeester in Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen, gefolgt von mehrfacher Wäsche mit Wasser oder Alkohol (US 2 399 455, DE 41 14 185, DE 196 33 474, WO 95/04083, WO 97/26281).

Untersucht wurde auch die Aufarbeitung der carbonsauren Stärkeesterlösungen von Stärkeestern mit mittleren bis hohen Substitutionsgraden durch Ausfällen der Stärkeester in wäßrigen Alkalisalzlösungen, wie beispielsweise Natriumacetatlösung (GB 487 020) oder Natriumhydrogencarbonatlösungen (G. Reinisch et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 233 (1995), 113-120), was insbesondere bei schwer fällbaren niedrigsubstituierten Stärkeestern oder Stärkeestern von längerkettigen Fettsäuren zweckmäßig ist.

Vorteilhaft an solchen Fällverfahren ist, daß durch Fällung und Waschvorgänge Verunreinigungen abgetrennt werden können und die so gereinigten Stärkeester erst im Trocknungsschritt einer thermischen Belastung ausgesetzt werden. Weiterhin sind die über eine Fällung hergestellten Stärkeester aufgrund der Struktur und der großen Oberfläche der Teilchen sehr gut weiterverarbeitbar.

Der generelle Nachteil einer derartigen Verfahrensweise besteht darin, daß nach der Fällung und den darauffolgenden Wäschen des Stärkeesterniederschlages die ge-

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

samte Menge der als Lösungsmittel eingesetzten und während der Veresterungsreaktion entstandenen Carbonsäure als verdünnte wäßrige oder alkoholische Lösung vorliegt, welche mit hohem Aufwand aufgearbeitet werden muß.

EP 0 603 837 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Stärkeestern mit mittleren Substitutionsgraden durch heterogene Veresterungsreaktion in alkalisch-wäßriger Phase, wobei die Stärkeester nach der Reaktion als Slurry vorliegen und nur noch filtriert und gewaschen werden.

Nachteilig bei dieser Variante ist die Nebenreaktion der zur Veresterung eingesetzten Carbonsäureanhydride mit der wäßrigen Alkalilösung, wodurch erhebliche Überschüsse an Carbonsäureanhydriden erforderlich sind.

Zwar ist dadurch die Menge an entstandener wäßriger Carbonsäurelösung gegenüber den zuvor beschriebenen Varianten geringer, jedoch muß diese ebenfalls aufwendig aufgearbeitet werden.

Diese aufwendigen Isolierungs- und Aufarbeitungsoperationen sind eine der Ursachen dafür, daß mittel- bis hochsubstituierte Stärkeester zwar seit langem bekannt, jedoch bis heute noch nicht von kommerzieller Bedeutung sind.

US 2 376 378 beschreibt ein Verfahren zur Stärkeesterherstellung, wobei nach beendeter Veresterungsreaktion der Hauptanteil der Carbonsäure aus der stärkeesterhaltigen Reaktionsmischung abdestilliert wird und ein verbleibender Restcarbonsäureanteil durch Wasserdampf abgestrippt wird.

Da Stärkeacetate nicht ohne parallel einsetzende Zersetzungs- und Verfärbungsreaktionen schmelzbar sind und alle Stärkeester bei Anwesenheit von stark sauren oder alkalischen Katalysatorrückständen in der Schmelze zu Molekularmassenabbau und Verfärbungen neigen, erfordert dieses Verfahren jedoch eine Absenkung der Erweichungstemperatur durch den Zusatz hochsiedender Lösungsmittel oder Weichmacher, welche im Produkt verbleiben, so daß dadurch ein Erstarren der eingegengten Reaktionsmischung zuverlässig vermieden wird.

Es ist weiterhin notwendig, den zur Veresterung eingesetzten Katalysator so zu zersetzen, daß die Zersetzungsprodukte entweder entfernt werden können oder zumindest bei weiteren Verarbeitungsschritten und Anwendungen nicht stören.

Sowohl das Abdestillieren der Carbonsäuren aus der gerührten hochviskosen Reaktionslösung als auch das Abstreifen von Restessigsäure mit Wasserdampf sind energie- und zeitaufwendige Prozesse. Auch tritt bei längerer Einwirkung von Wasserdampf auf säurehaltige Stärkeestermischungen insbesondere bei höheren Temperaturen in erheblichem Maße ein hydrolytischer Abbau der Stärkeester mit teilweise erheblicher Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf.

Eine Darstellung reiner Stärkeester ist mit derartigen Verfahren nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, die dargelegten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zur kostengünstigen Herstellung von gefällten, reinen Stärkeestern aus carbonsauren Lösungen oder Reaktionsgemischen vorzuschlagen, wobei nur ein sehr geringer Anteil der in der ursprünglichen Reaktionsmischung enthaltenen Carbonsäure als wäßrige oder alkoholische Lösung anfällt, welcher entsorgt oder aufgearbeitet werden kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Stärkeester weisen aufgrund ihrer Struktur und ihrer großen Oberfläche Verarbeitungseigenschaften auf, die mit denen der durch Fällung der ursprünglichen Reaktionslösung hergestellten Produkte vergleichbar sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die erhitzten carbonsauren Stärkeester-Reaktionsgemische zunächst in einer Vortrocknungsstufe beispielsweise mittels Flashverdampfung oder Sprühtrocknung auf Restcarbonsäuregehalte von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 18 Gew.-% vorgetrocknet werden, wobei die verdampfte Carbonsäure in reiner Form, beispielsweise durch Kondensation zurückgewonnen werden kann und der restcarbonsäurehaltige, bei Raumtemperatur feste Stärkeester über eine geeignete Austragsvorrichtung, wie beispielsweise eine Zellradschleuse, aus dem Vortrocknungsaggregat ausgetragen wird.

In einer nachfolgenden Aufarbeitungsstufe wird der feinteilige restcarbonsäurehaltige Stärkeester mit Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen behandelt, wobei der Restcarbonsäuregehalt im Stärkeester auf einfache Weise auf Werte unterhalb von 0,1 Gew.-% abgesenkt werden kann.

Überraschend wurde gefunden, daß vorgetrocknete, 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 18 Gew.-% Carbonsäure enthaltende Stärkeester mit Substitutionsgraden zwischen DS = 0,5 bis DS = 2,95, vorzugsweise zwischen DS = 0,70 bis 2,90 trotz ihrer gegenüber der Stärke deutlich verringerten Hydrophilie bei mechanischer Beanspruchung, beispielsweise in einem Knetter, in einem Temperaturbereich zwischen 20 bis 220 °C, vorzugsweise zwischen 25 bis 200 °C, eine gute Aufnahmefähigkeit für Wasser und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole zeigen und in der Lage sind, innerhalb sehr kurzer Zeit unter Ausbildung einer stabilen Dispersion 25 bis 400 Gew.-% ihrer Eigenmasse an Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen aufzunehmen, vorzugsweise sollten 100 bis 300 Gew.-% Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole verwendet werden. Dabei dringt das aufgenommene Wasser oder der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol in den Stärkeester ein und wird partiell an die Stärkeestermoleküle gebunden. Die so hergestellte viskose Dispersion kann bei weiterer Zugabe von Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol beispielsweise unter Rührung oder mittels Ultraschall oder durch Verdüsung der Stärkeester in eine wäßrige oder alkoholische Dispersion von kleinen, porösen Teilchen überführt werden, indem sie entweder

- direkt über eine geeignete Vorrichtung wie beispielsweise eine Düse, eine Ultraschalldüse, eine Sprühdüse, einen sehr hochtourigen Rührer, einen Dispergator oder einen Hochdruckhomogenisator in eine mit Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol gefüllte Fällvorlage unter Rühren eindosiert wird, wobei das dort vorgelegte Fällmittel eine Temperatur zwischen 2 bis 75 °C, vorzugsweise zwischen 5 bis 60 °C, aufweist und die vorgelegte Fällmittelmenge so bemessen ist, daß die resultierende Fällsuspension einen Feststoffgehalt zwischen 1,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2,0 bis 10 Gew.-%, aufweist

- oder beispielsweise über eine Mischdüse mit weiteren 40 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise mit 50 bis 600 Gew.-%, Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol vorgemischt und anschließend unter Rühren in eine mit Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol gefüllte Fällvorlage eingesprüht wird, wobei die Temperatur sowohl der Vormischflüssigkeit als auch des vorgelegten Fällmittels zwischen 2 bis 75 °C, vorzugsweise zwischen 5 bis 60 °C, liegt und die vorgelegte Fällmittelmenge so bemessen ist, daß die resultierende Fällsuspension einen Feststoffgehalt zwischen 1,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2,0 bis 10 Gew.-%, aufweist.

Aus den so hergestellten Fällsuspensionen scheidet sich nach einer kurzen Reifeperiode von 1 bis 20 Minuten der Feststoffanteil ab. Dieser wird mittels geeigneter Trennaggregate wie beispielsweise Dekanter, Zentrifugen, Stülpfilterzentrifugen, Saug- oder Drucknutschen abgetrennt und zur Entfernung von Carbonsäureresten mit Fällmittel gewaschen.

Die feuchten, etwa 25 bis 85 Gew.-% Fällmittel enthaltenden Stärkeester werden bei Temperaturen zwischen 15 bis 80 °C, vorzugsweise zwischen 20 bis 70 °C, schonend getrocknet bis zu einer Restfeuchte unterhalb 4 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß hergestellten Stärkeester der C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>- Monocarbonsäuren oder Mischester derselben, vorzugsweise der Essigsäure oder Mischester der Essigsäure und der Phthalsäure, der Dihydrophthalsäure, der Tetrahydrophthalsäure, der Pyromellitsäure oder der Trimellitsäure sind feine weiße Pulver mit Restcarbonsäuregehalten unterhalb 0,1 Gew.-% und mit Oberflächen zwischen 5 bis 22 m<sup>2</sup>/g. Sie sind sowohl in Dispersionsform als auch beispielsweise als Dryblends mit Weichmachern, Füll- und Hilfsstoffen sehr gut weiterverarbeitbar und entsprechen bei niedrigeren Herstellkosten in ihrer Reinheit und ihren Eigenschaften wie Schüttdichte, Porosität und Oberfläche sowie in ihren Verarbeitungsmöglichkeiten den durch direkte Fällung der ursprünglichen carbonsauren Reaktionsmischung hergestellten Stärkeestern.

Die Stärkeester können sowohl aus nativen Stärken, wie Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosegehalten zwischen 0 bis 90 Gew.-% oder Gemischen daraus als auch aus deren Derivaten, wie hydroxyethylierten, hydroxypropylierten, acetalisierten, phosphorylierten, sulfatierten, oxidierten, carboxyalkylierten, nitrierten Stärken, Allylstärken, Xanthatstärken mit Substitutionsgraden von 0,01-1,0, vorzugsweise 0,05-0,8, in naturfeuchtem oder vorgetrocknetem Zustand oder deren Gemischen hergestellt werden.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Eine Slurry aus 1600 g vorgetrockneter Maisstärke (5,5 Gew.-% Feuchte) und 2900 g Essigsäureanhydrid wird in einer temperierbaren Kugelmühle etwa eine Minute bei 15 °C und 0,1 bar entgast und anschließend 3 Minuten bei 10 bar und 60 °C aktiviert.

Die aktivierte Slurry wird kontinuierlich über eine Pumpe und einen Vorwärmer auf 100 °C temperiert und in einem nachfolgenden kontinuierlichen Knetreaktor bei 160 °C und 3,2 bar mit einer mittleren Verweilzeit von 20 min acetyliert.

Die hochviskose Stärkeacetat-Reaktionsmischung wird bei ca. 145 °C und unter einem Druck von 2,1 bar durch eine Ringspaltdüse mit 1 mm Spaltweite in einen auf 100 °C erwärmten und auf 80 mbar evakuierten 1m<sup>3</sup>-Vakuumbehälter eingesprüht.

Die entstehenden Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Dämpfe werden über drei am Kopf des Vakuumbehälters angebrachte beheizte Rohrleitungen über einen ebenfalls auf 100 °C erwärmten Filter der Vakuumpumpe zugeführt und auf deren Druckseite kondensiert. Über eine am Boden des Vakuumbehälters angebrachte Zellschleuse werden 2550 g des feinschuppig-pulverförmigen Stärkeacetates mit einem Restessigsäuregehalt von 5 Gew.-% ausgetragen und in einen weiteren, auf 200 °C vorgewärmten kontinuierlichen Knetreaktor zusammen mit 7650 g Wasser eingebracht. Nach einer mittleren Verweilzeit von 2 Minuten wird die gelblich-trübe Dispersion ausgetragen, über einen Wärmetauscher auf 130° C abgekühlt und mittels ei-



ner Düse, einer Ultraschalldüse oder einer Sprühdüse in 13,8 kg auf 5 °C vorgekühltes Wasser unter Rühren eingesprüht.

Aus der entstandenen Fällsuspension scheidet sich nach 5 Minuten Reifezeit der Stärkeester als feiner weißer Niederschlag ab, welcher nach Abtrennung der wäßrigen Phase und 3-4maliger Wäsche mit je 500 g Wasser auf einer Druck- oder Vakuumnutsche bei 50-70 °C im Wirbelbett-Trockner bis auf 2,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet wird.

Der getrocknete Stärkeester ist ein feines weißes Pulver mit einer Oberfläche von etwa 13m<sup>2</sup>/g, welches mit Weichmachern wie Polyethylenglykolen, Adipinsäure- oder Zitronensäureestern und gegebenenfalls anderen Hilfsstoffen sehr gut beispielsweise zu Dryblends verarbeitbar ist.

Ausbeute an Stärkeacetat : 2300 g

DS des Stärkeacetates : 2,60

#### Beispiel 2:

Eine Slurry aus 750 g Kartoffelstärke (18 Gew.-% Feuchte), 1000 g Eisessig und 1000 g Essigsäureanhydrid wird in einem 10 l-Rührreaktor mit Rückflußkühler auf etwa 120 °C erhitzt und 15 min. auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird eine Mischung aus 700 g Essigsäureanhydrid und 2500 g Eisessig über eine Stunde gleichmäßig zudosiert, und die Reaktionsmischung wird über 8 h bei einer Temperatur zwischen 119 bis 126 °C gehalten.

Die viskose Stärkeacetat-Reaktionsmischung wird über 15 Minuten bei ca. 160 °C und unter einem Druck von 30 bar durch eine Ringspaltdüse mit 0,25 mm Spaltweite in einen auf 60 °C erwärmten und auf 10 mbar evakuierten 1m<sup>3</sup>-Vakuumbehälter eingesprüht, wobei gleichzeitig auf 60 °C vorgewärmter Stickstoff in einer Menge von etwa 100 l/h seitlich in den Vakuumbehälter eingespeist wird. Die entstehenden Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Dämpfe werden über drei am Kopf des Vakuumbehälters angebrachte beheizte Rohrleitungen über einen ebenfalls auf 60 °C erwärmten Filter der Vakuumpumpe zugeführt und auf deren Druckseite kondensiert. Über eine am Boden des Vakuumbehälters angebrachte Zellradschleuse werden 850 g feinschuppig-pulverförmiges Stärkeacetat mit einem Restessigsäuregehalt

von 1 Gew.-% ausgetragen und in einen weiteren, auf 25 °C temperierten Knetreaktor zusammen mit 1250 g Wasser eindosiert. Nach einer mittleren Verweilzeit von 5 Minuten wird die leicht getrübe Dispersion ausgetragen, über eine Mischdüse mit 12500 g Warmwasser mit einer Temperatur von 60 °C vermischt und in 25 kg auf 60 °C erwärmtes Wasser unter kräftigem Rühren mittels eines Dispergators eindosiert. Aus der entstandenen Fällsuspension scheidet sich nach 20 Minuten Reifezeit der Stärkeester als sehr feiner weißer Niederschlag ab, welches nach Abtrennung der wäßrigen Phase und 3-4maliger Wäsche mit je 2500 g Wasser auf einer Stülpfilterzentrifuge entweder mit einem Wassergehalt zwischen 60 bis 85 Gew.-% als wäßrige Dispersion weiterverarbeitet werden kann oder bei 50-60 °C im Wirbelbett-Trockner bis auf etwa 3,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet wird.

Der getrocknete Stärkeester ist ein feines weißes Pulver mit einer Oberfläche von etwa 5 m<sup>2</sup>/g, welches mit Weichmachern wie Polyethylenglykolen, Adipinsäure- oder Zitronensäureestern und gegebenenfalls anderen Hilfsstoffen und Füllstoffen wie beispielsweise Holzmehl oder Talkum sehr gut extrudierbar ist zu thermoplastisch verarbeitbaren Granulaten.

Ausbeute an Stärkeacetat	: 800 g
DS des Stärkeacetates	: 1,80

### Beispiel 3:

Eine Slurry aus 1600 g oxidierte Tapiocastärke (11 Gew.-% Feuchte, 0,55 Gew.-% Carboxyl), 3400 g Essigsäureanhydrid und 400 g Phthalsäureanhydrid wird in einer temperierbaren Kugelmühle 5 Minuten bei 10 bar und 60 °C aktiviert. Die aktivierte Slurry wird kontinuierlich über eine Pumpe und einen Vorwärmer auf 100 °C temperiert und in einem nachfolgenden kontinuierlichen Knetreaktor bei 160 °C und 3,2 bar mit einer mittleren Verweilzeit von 30 min verestert.

Die hochviskose Stärkeester-Reaktionslösung wird bei ca. 145 °C und unter einem Druck von 2,1 bar durch eine Düse mit 2,5 mm-Bohrung in einen auf 60 °C erwärmten und auf 50 mbar evakuierten 1m<sup>3</sup>-Vakuumbehälter eingesprüht. Die entstehenden Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Dämpfe werden über drei am Kopf des Vakuumbehälters angebrachte beheizte Rohrleitungen über einen ebenfalls auf 60° C

erwärmten Filter der Vakuumpumpe zugeführt und auf deren Druckseite kondensiert. Über eine am Boden des Vakuumbehälters angebrachte Zellradschleuse werden 3150 g des schuppig-plastischen Stärkeesters mit einem Restessigsäuregehalt von 18 Gew.-% ausgetragen und in einen weiteren, auf 80 °C vorgewärmten kontinuierlichen Knetreaktor zusammen mit 3150 g Wasser eindosiert. Nach einer mittleren Verweilzeit von 4 Minuten wird die trübe Dispersion ausgetragen, in einer Mischdüse mit weiteren 3150 g Kaltwasser mit einer Temperatur von 5 °C vermischt und mittels einer Ultraschalldüse oder einer Sprühdüse in 30 kg Wasser mit einer Temperatur von 20 °C unter Rühren eingesprüht.

Aus der entstandenen Fällsuspension scheidet sich nach einer Minute Reifezeit der Stärkeester als feiner weißer Niederschlag ab, welcher nach Abtrennung der wäßrigen Phase und 3-4maliger Wäsche mit je 500 g Wasser auf einer Dekanterzentrifuge bei 60-70 °C im Wirbelbett-Trockner bis auf 1,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet wird.

Der getrocknete Stärkeester ist ein feines weißes Pulver mit einer Oberfläche von etwa 18m<sup>2</sup>/g, welches mit Weichmachern wie Polyethylenglykolen, Adipinsäure- oder Zitronensäureestern und gegebenenfalls anderen Hilfsstoffen sehr gut extrudierbar ist.

Ausbeute an Stärkeester : 2600 g

DS des Stärkeesters : 2,90

#### Beispiel 4:

Eine Slurry aus 1600 g Weizenstärke (13 Gew.-% Feuchte) und 3400 g Essigsäureanhydrid wird in einer temperierbaren kontinuierlichen Kugelmühle bei einer mittleren Verweilzeit von 5 min unter Normaldruck bei 90 °C aktiviert. Die aktivierte Slurry wird in einen 15 l-Knetreaktor überführt, auf 180 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur und einem Druck von ca. 5 bar über 30 Minuten acetyliert.

Die hochviskose Stärkeacetat-Reaktionsmischung wird über 20 Minuten bei ca. 180 °C und unter einem Druck von 250 bar durch eine Ringspaltdüse mit 0,1 mm Spaltweite in einen auf 40 °C erwärmten und auf 10 mbar evakuierten 1m<sup>3</sup>-Vakuumbehälter eingesprüht, wobei gleichzeitig auf 40 °C vorgewärmter Stickstoff in einer

Menge von etwa 100 l/h seitlich in den Vakuumbehälter eingespeist wird. Die entstehenden Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Dämpfe werden über drei am Kopf des Vakuumbehälters angebrachte beheizte Rohrleitungen über einen ebenfalls auf 40 °C erwärmten Filter der Vakuumpumpe zugeführt und auf deren Druckseite kondensiert. Über eine am Boden des Vakuumbehälters angebrachte Zellradschleuse werden 2200 g des feinschuppig-pulverförmigen Stärkeacetates mit einem Restessigsäuregehalt von 1 Gew.-% ausgetragen und in einen weiteren, auf 160 °C temperierten Knetreaktor zusammen mit 3300 g Wasser eindosiert. Nach einer mittleren Verweilzeit von 5 Minuten wird die trübe Dispersion über einen Hochdruckhomogenisator mit 900 bar und 160 °C in 105 kg Kaltwasser mit einer Temperatur von 15 °C unter Rühren eindosiert.

Aus der entstandenen Fällsuspension scheidet sich nach 10 Minuten Reifezeit der Stärkeester als sehr feiner weißer Niederschlag ab, welcher nach Abtrennung der wäßrigen Phase und 3-4maliger Wäsche mit je 2000 g Wasser auf einer Stülpfilterzentrifuge entweder mit einem Wassergehalt von 60 bis 85 Gew.-% als wäßrige Dispersion weiterverarbeitet werden kann oder bei 50-60 °C im Wirbelbett-Trockner bis auf 3,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet wird.

Der getrocknete Stärkeester ist ein feines weißes Pulver mit einer Oberfläche von etwa 20 m<sup>2</sup>/g, welches mit Weichmachern wie Polyethylenglykolen, Adipinsäure- oder Zitronensäureestern und gegebenenfalls anderen Hilfsstoffen und Füllstoffen, wie beispielsweise Holzmehl oder Talkum, sehr gut verarbeitbar ist zu Dryblends.

Ausbeute an Stärkeacetat : 2100 g

DS des Stärkeacetates : 2,30

#### Beispiel 5:

Eine Slurry aus 1600 g hochamylosehaltiger Maisstärke (13 Gew.-% Feuchte, 70 Gew.-% Amylose), 1500 g Eisessig und 1800 g Essigsäureanhydrid wird in einer temperierbaren kontinuierlichen Kugelmühle bei einer mittleren Verweilzeit von 5 min unter Normaldruck bei 90 °C aktiviert. Die aktivierte Slurry wird in einen 15 l-Knetreaktor überführt, auf 180 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur und einem Druck von ca. 5 bar über 30 Minuten acetyliert.

Die hochviskose Stärkeacetat-Reaktionsmischung wird über 20 Minuten bei ca. 180 °C und unter einem Druck von 250 bar durch eine Ringspaltdüse mit 0,1 mm Spaltweite in einen auf 50 °C erwärmten und auf 10 mbar evakuierten 1 m<sup>3</sup>-Vakuumbehälter eingesprüht, wobei gleichzeitig auf 50 °C vorgewärmter Stickstoff in einer Menge von etwa 100 l/h seitlich in den Vakuumbehälter eingespeist wird. Die entstehenden Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Dämpfe werden über drei am Kopf des Vakuumbehälters angebrachte beheizte Rohrleitungen über einen ebenfalls auf 50 °C erwärmten Filter der Vakuumpumpe zugeführt und auf deren Druckseite kondensiert. Über eine am Boden des Vakuumbehälters angebrachte Zellradschleuse werden 1640 g des feinschuppig-pulverförmigen Stärkeacetates mit einem Restessigsäuregehalt von 1 Gew.-% ausgetragen und in einen weiteren, auf 120 °C temperierten Knetreaktor zusammen mit 1700 g Methanol eindosiert. Nach einer mittleren Verweilzeit von 5 Minuten wird die trübe Dispersion über einen Hochdruckhomogenisator mit 900 bar und 140 °C in 75 kg Methanol mit einer Temperatur von 15 °C unter Rühren eindosiert.

Aus der entstandenen Fällsuspension scheidet sich nach 10 Minuten Reifezeit der Stärkeester als sehr feiner weißer Niederschlag ab, welcher nach Abtrennung und 3-4maliger Wäsche mit je 2000 g Methanol auf einer Stülpfilterzentrifuge entweder mit einem Methanolgehalt von 30 bis 65 Gew.-% als Dispersion weiterverarbeitet werden kann oder bei 50-60 °C im Wirbelbett-Trockner bis auf 0,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet wird.

Der getrocknete Stärkeester ist ein feines weißes Pulver mit einer Oberfläche von etwa 8 m<sup>2</sup>/g.

Ausbeute an Stärkeacetat : 1600 g

DS des Stärkeacetates : 0,70

#### Beispiel 6:

Eine Slurry aus 1600 g hochamylosehaltiger Maisstärke (13 Gew.-% Feuchte, 70 Gew.-% Amylose), 1200 g Eisessig und 2500 g Essigsäureanhydrid wird in einer temperierbaren kontinuierlichen Kugelmühle bei einer mittleren Verweilzeit von 5 min unter Normaldruck bei 90 °C aktiviert. Die aktivierte Slurry wird in einen 15 l-

Knetreaktor überführt, auf 180 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur und einem Druck von ca. 5 bar über 30 Minuten acetyliert.

Die hochviskose Stärkeacetat-Reaktionsmischung wird über 20 Minuten bei ca. 180 °C und unter einem Druck von 250 bar durch eine Ringspaltdüse mit 0,1 mm Spaltweite in einen auf 60 °C erwärmten und auf 10 mbar evakuierten 1m<sup>3</sup>-Vakuumbehälter eingesprüht, wobei gleichzeitig auf 60 °C vorgewärmter Stickstoff in einer Menge von etwa 100l/h seitlich in den Vakuumbehälter eingespeist wird. Die entstehenden Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Dämpfe werden über drei am Kopf des Vakuumbehälters angebrachte beheizte Rohrleitungen über einen ebenfalls auf 60 °C erwärmten Filter der Vakuumpumpe zugeführt und auf deren Druckseite kondensiert. Über eine am Boden des Vakuumbehälters angebrachte Zellschleuse werden 1970 g des feinschuppig-pulverförmigen Stärkeacetates mit einem Restessigsäuregehalt von 1,5 Gew.-% ausgetragen und in einen weiteren, auf 140 °C temperierten Knetreaktor zusammen mit 2000 g Methanol eindosiert. Nach einer mittleren Verweilzeit von 5 Minuten wird die trübe Dispersion über eine Sprühdüse in 60 kg Butanol mit einer Temperatur von 15 °C unter Rühren eindosiert.

Aus der entstandenen Fällsuspension scheidet sich nach 10 Minuten Reifezeit der Stärkeester als sehr feiner weißer Niederschlag ab, welcher nach Abtrennung und 3-4maliger Wäsche mit je 2000 g Butanol auf einer Stülpfilterzentrifuge entweder mit einem Butanolgehalt von 25 bis 65 Gew.-% als Dispersion weiterverarbeitet werden kann oder bei 50-60 °C im Wirbelbett-Trockner bis auf 2,5 Gew.-% Restfeuchte getrocknet wird.

Der getrocknete Stärkeester ist ein feines weißes Pulver mit einer Oberfläche von etwa 12 m<sup>2</sup>/g.

Ausbeute an Stärkeacetat	: 1900 g
DS des Stärkeacetates	: 1,50

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern mit Substitutionsgraden zwischen  $DS = 0,5$  bis  $2,95$ , vorzugsweise zwischen  $DS = 0,70$  bis  $2,90$  aus carbonsauren Stärkeester-Reaktionsgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß aus erhitzten carbonsauren Stärkeester-Reaktionsgemischen zunächst in einer Vortrocknungsstufe der Hauptanteil der Carbonsäure bis auf einen Restcarbonsäuregehalt größer als  $0,5$  Gew.-% entfernt wird und mittels nachfolgender Behandlungen mit Wasser oder  $C_1$  - bis  $C_4$  - Alkoholen eine Dispersion der Stärkeesterteilchen hergestellt wird, welche nur noch geringe Mengen an Carbonsäure enthält und aus welcher nach Separation, Wäsche und Trocknung feine, poröse Stärkeesterteilchen mit großer Oberfläche und sehr guten Verarbeitungseigenschaften erhalten werden.
2. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vortrocknung der erhitzten carbonsauren Stärkeester-Reaktionsgemische beispielsweise mittels Flashverdampfung oder Sprühtrocknung erfolgt und Stärkeester mit Restcarbonsäuregehalten zwischen  $1$  bis  $18$  Gew.-% hergestellt werden, wobei die verdampfte Carbonsäure in reiner Form, beispielsweise durch Kondensation, zurückgewonnen werden kann.
3. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die so vorgetrockneten Stärkeester unter mechanischer Beanspruchung beispielsweise in einem Kneiter bei  $20$  bis  $220$  °C, vorzugsweise bei  $25$  bis  $200$  °C, mit  $20$  bis  $400$  Gew.-%, vorzugsweise mit  $100$  bis  $300$  Gew.-%, Wasser oder  $C_1$  - bis  $C_4$  - Alkoholen zu einer stabilen, viskosen Dispersion verarbeitet werden.
4. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß hergestellte viskose Stärkeester-Dispersion mittels einer geeigneten Vorrichtung, wie beispielsweise einer

Düse, eines Dispergators, einer hochtourigen Rührung oder eines Hochdruckhomogenisators, in eine mit Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol gefüllte Fällvorlage unter Rührung eindosiert wird, wobei das dort vorgelegte Fällmittel eine Temperatur zwischen 2 bis 75 °C, vorzugsweise zwischen 5 bis 60 °C, aufweist und die vorgelegte Fällmittelmenge so bemessen ist, daß die resultierende Fällsuspension einen Feststoffgehalt zwischen 1,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 bis 10 Gew.-%, aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß hergestellte viskose Stärkeester-Dispersion mittels einer geeigneten Vorrichtung, wie beispielsweise einer Mischdüse, mit weiteren 40 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise mit 50 bis 600 Gew.-%, Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol vorgemischt und anschließend unter Rührung in eine mit Wasser oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol gefüllte Fällvorlage eingeleitet wird, wobei die Temperaturen sowohl des Vormischfällmittels als auch des vorgelegten Fällmittels zwischen 2 bis 75 °C, vorzugsweise zwischen 5 bis 60 °C, liegen und die Fällmittelmenge so bemessen ist, daß die resultierende Fällsuspension einen Feststoffgehalt zwischen 1,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 bis 10 Gew.-%, aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der sich nach einer Reifezeit von 1 bis 20 Minuten aus der Fällsuspension abscheidende Stärkeester nach Separation mittels einer geeigneten Vorrichtung, wie beispielsweise eines Dekanters, einer Zentrifuge oder einer Nutsche und nach mehrfacher Wäsche mit Fällmittel zur Entfernung von Carbonsäureresten bei Temperaturen zwischen 15 bis 80 °C, vorzugsweise zwischen 20 bis 70 °C, schonend getrocknet wird.
7. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärkeester sowohl aus nativen Stärken, wie Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Reis-, Erbsen- oder Tapiocastärken mit Amylosege-



halten zwischen 0 bis 90 Gew.-% oder Gemischen daraus als auch aus deren Derivaten, wie hydroxyethylierten, hydroxypropylierten, acetalisierten, phosphorylierten, sulfatierten, oxidierten, carboxyalkylierten, nitrierten Stärken, Allylstärken, Xanthatstärken mit Substitutionsgraden von 0,01-1,0, vorzugsweise 0,05-0,8, in naturfeuchtem oder vorgetrocknetem Zustand oder deren Gemischen hergestellt werden können.

8. Verfahren zur Herstellung von gefällten Stärkeestern nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die erfindungsgemäß beschriebene Weise hergestellten Stärkeester der C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren oder Mischester derselben, vorzugsweise der Essigsäure oder Mischester der Essigsäure und der Phthalsäure, der Dihydrophthalsäure, der Tetrahydrophthalsäure, der Pyromellitsäure oder der Trimellitsäure, feine weiße Pulver mit Restcarbonsäuregehalten unterhalb 0,1 Gew.-% und mit Oberflächen zwischen 5 bis 22 m<sup>2</sup>/g sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/03943

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 376 378 A (JOHN D. MURRAY) 22 May 1945 (1945-05-22) cited in the application page 6, line 25 - line 40	
A	DE 195 15 477 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND) 31 October 1996 (1996-10-31)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2000

Date of mailing of the international search report

22/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Lensen, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/03943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2376378 A	22-05-1945	NONE	
DE 19515477 A	31-10-1996	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03943

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B31/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 376 378 A (JOHN D. MURRAY) 22. Mai 1945 (1945-05-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 25 - Zeile 40	
A	DE 195 15 477 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND) 31. Oktober 1996 (1996-10-31)	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03943

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2376378	A	22-05-1945	KEINE	
DE 19515477	A	31-10-1996	KEINE	